

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-220909

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-006636

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 15.01.2003

(72)Inventor : WATARAI YUSUKE

MIZUGUCHI AKIO

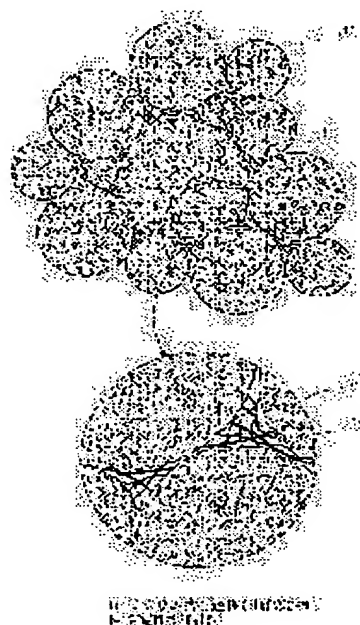
IMAI HIROYUKI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVATOR AND POSITIVE ELECTRODE USING THE SAME, LITHIUM ION BATTERY AND LITHIUM POLYMER BATTERY USING POSITIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode activator restraining the lowering of the energy density of a battery, capable of improving output characteristics.

SOLUTION: The positive electrode activator contains grain-shaped lithium-containing transition metal oxide 11 with average grain size of 3 μm to 40 μm , and a conductive additive material 14 composed of carbon nanofiber 13 as main component constructed by laminating a plurality of flat-shaped graphite nets 12 with average diameter of 10 nm to 500 nm which is substantially perpendicular to the vertical axis of the fiber. The carbon nanofiber 13 contained in the conductive additive material 14 has a length of not less than 1,000 nm and an aspect ratio of not less than 10. The content of the conductive additive material 14 to the total weight of the activator is 0.5 wt.% to 15 wt.%. In addition to the carbon nanofiber, the conductive additive material of the positive electrode activator contains grain-shaped aggregates 16 composed of carbon fine powder having graphite structure. The content of the carbon nanofiber is 80 to 99.5 wt.% and that of the grain-shaped aggregate is 0.5 to 20 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-220909

(P2004-220909A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004. 8. 5)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 2 9

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

5 H O 5 0

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2003-6636 (P2003-6636)

(22) 出願日

平成15年1月15日(2003. 1. 15)

(71) 出願人

000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(74) 代理人

100085372

弁理士 須田 正義

(72) 発明者

渡会 祐介

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14

三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂
研究センター内

(72) 発明者

水口 暁夫

茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14

三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂
研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びこれを用いた正極、並びにこの正極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池

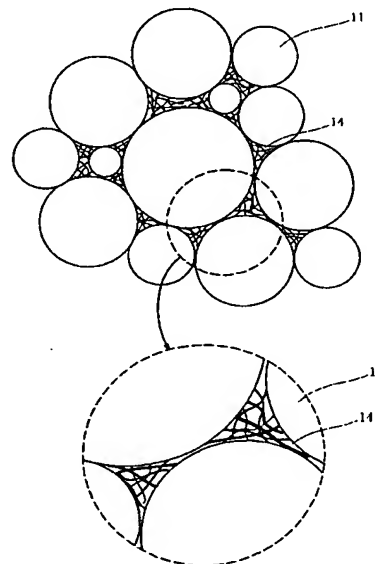
(57) 【要約】

【課題】 電池のエネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。

【解決手段】 正極活物質が平均粒径 $3\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物11と平均直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の平面状のグラファイト網12が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ13を主成分とする導電性添加材料14をそれぞれ含み、この導電性添加材料14に含まれるカーボンナノファイバ13が 1000nm 以上の長さ、 10 以上のアスペクト比を有し、導電性添加材料14が活物質全体重量に対して 0.5 重量% ~ 15 重量%である。また正極活物質の導電性添加材料はカーボンナノファイバに加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体16を含み、カーボンナノファイバが 80 重量% ~ 99.5 重量%、粒子状凝集体が 0.5 重量% ~ 20 重量%の割合である。

。

【選択図】 図1



11 リチウム含有遷移金属酸化物
14 導電性添加材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 $3\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 (11) と平均直径 $10\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ の平面状のグラファイト網 (12) が複数積層され、前記グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ (13) を主成分とする導電性添加材料 (14) をそれぞれ含み、前記導電性添加材料 (14) に含まれるカーボンナノファイバ (13) が $1000\ \text{nm}$ 以上の長さ、10 以上のアスペクト比を有し、
前記導電性添加材料 (14) が活物質全体重量に対して 0.5 重量% ~ 15 重量%であることを特徴とする正極活物質。

10

【請求項 2】

導電性添加材料 (14) はカーボンナノファイバ (13) に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体 (16) を含み、
前記カーボンナノファイバ (13) が 80 重量% ~ 99.5 重量%、前記粒子状凝集体 (16) が 0.5 重量% ~ 20 重量%の割合である請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 3】

導電性添加材料 (14) に含まれるカーボンナノファイバ又は、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物の X 線回折において測定されるグラファイト網 (12) 平面の積層間隔 d_{002} が $0.3354\ \text{nm} \sim 0.339\ \text{nm}$ である請求項 1 又は 2 記載の正極活物質。

20

【請求項 4】

導電性添加材料 (14) に平均粒径 $10\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ の金属又は金属酸化物 (17) のどちらか一方又はその双方を 0.5 重量% ~ 10 重量%更に含む請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 5】

カーボンナノファイバ (13) の露出部又は、カーボンナノファイバ (13) 及び粒子状凝集体 (16) をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも 85% がグラファイト網の端部である請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 6】

金属又は金属酸化物のどちらか一方又はその双方がカーボンナノファイバの長軸上にある請求項 1 ないし 5 いずれか 1 項に記載の正極活物質。

30

【請求項 7】

金属が Fe、Co、Ni、Mg、Al 及び Mn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である請求項 4 又は 6 記載の正極活物質。

【請求項 8】

粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 (11) が LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群より選ばれた少なくとも 1 種か、又は前記 LiCoO_2 、前記 LiNiO_2 及び前記 LiMn_2O_4 の組成の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のどちらか一方又は双方を含む請求項 1 記載の正極活物質。

40

【請求項 9】

導電性添加材料に粒子状の炭素系材料を更に含み、前記炭素系材料が石炭、コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 ないし 8 いずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 いずれか 1 項に記載の正極活物質と、バインダとを用いて形成された正極。

【請求項 11】

50

請求項 10 記載の正極を用いて形成されたリチウムイオン電池。

【請求項 12】

請求項 10 記載の正極を用いて形成されたリチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のエネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる、正極活物質及びこれを用いた正極、並びにこの正極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化等に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、正極材料として LiCoO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。上記リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、かつ小型、軽量化が図れることから、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

正極活物質の電子伝導性はさほど高くなく半導体に属するものが多いので、電極の導電性を確保するため、導電剤を加えて結着剤を用いて正極合剤を作製する。従来、導電剤にはカーボン、アセチレンブラック、グラファイト等が用いられている。電池の高率放電特性を高めるには、正極中の導電剤の割合を高めることでその特性が得られるが、多量の導電剤の含有は、リチウム含有遷移金属酸化物の含有割合を低下させるため、放電容量が減少する問題を生じる。

【0003】

上記問題点を解決する技術として、正極活物質と導電剤とバインダを備えた合剤層が金属の基材に形成されてなる正極と、負極と有機電解質よりなり、該正極活物質がマンガンを主体とするリチウム複合酸化物である有機電解質電池において、該導電剤がカーボンナノチューブである有機電解質電池が開示されている（例えば特許文献 1 参照。）。このカーボンナノチューブを導電剤として使用した有機電解質電池は、正極活物質同士の導電性を改良でき、高率放特性や充放電サイクル特性に優れた有機電解質電池を実現することができる。

また、含リチウム複合酸化物を正極活物質とし、導電助剤として平均粒径が 100 nm 以下の非晶質炭素材料と平均粒径が $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛系炭素材料とを用いた非水二次電池用正極も開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この導電助剤に用いられている平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ の非晶質炭素材料には、アセチレンブラック、ケッチェンブラックのようなカーボンブラック、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、ピッチを紡糸して炭化処理した炭化繊維等が用いられる。平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ の非晶質炭素材料の粒子を用いることにより、活物質粒子の間隙に入り込みやすく、充填性を高められるので、 4.5 V 以上の高い作動電圧を有する材料を正極活物質として用いた場合でも、サイクル特性及び付加特性が優れる。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 11-283629 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-279998 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献 1 及び特許文献 2 に示された電池では、正極の導電性を得るために導電剤として粒径の小さい炭素材料やカーボンナノチューブ等が用いられているが、図 8 に示すように、カーボンナノチューブはグラファイト網面が繊維軸に平行に配向している

10

20

30

40

50

ため、軸方向に平行に導電し易い。従って、従来より導電剤として用いられてきたカーボン、アセチレンブラック、グラファイト等と大差ない導電性しか得られず、リチウム含有遷移金属酸化物同士の導電性を十分に高めることができていない問題があった。

本発明の目的は、電池のエネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる、正極活物質及びこれを用いた正極、並びにこの正極を用いたリチウムイオン電池及びリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、平均粒径 $3\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物11と平均直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の平面状のグラファイト網12が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ13を主成分とする導電性添加材料14をそれぞれ含み、この導電性添加材料14に含まれるカーボンナノファイバ13が 1000nm 以上の長さ、10以上のアスペクト比を有し、導電性添加材料14が活物質全体重量に対して0.5重量%~15重量%であることを特徴とする正極活物質である。

請求項1に係る発明では、本発明の正極活物質を用いて電池の電極を作製した場合、粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物11が形成する空隙に平均直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の平面状のグラファイト網12が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバ13を主成分とする導電性添加材料14が充填されることで導電性が高まり、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。

また、図3に示すように、本発明の導電性添加材料14の主成分である 1000nm 以上の長さ、10以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバ13はグラファイト網12が複数積層された構造を持ち、繊維軸に垂直に配向しており、軸方向に垂直に導電し易い。従って、従来の炭素材料やカーボンナノチューブを添加する場合に比べて少量の添加で導電性が大幅に高まる。

【0007】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、図4に示すように、導電性添加材料14はカーボンナノファイバ13に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体16を含み、カーボンナノファイバ13が80重量%~99.5重量%、粒子状凝集体16が0.5重量%~20重量%の割合である正極活物質である。

請求項2に係る発明では、導電性添加材料14に粒子状凝集体16を含むことによって主成分であるカーボンナノファイバ13同士の接触が良好になり、高率充放電特性が更に向上する。

【0008】

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、導電性添加材料14に含まれるカーボンナノファイバ又は、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物のX線回折において測定されるグラファイト網12平面の積層間隔 d_{002} が $0.3354\text{nm}\sim 0.339\text{nm}$ である正極活物質である。

請求項4に係る発明は、請求項1ないし3いずれか1項に係る発明であって、導電性添加材料14に平均粒径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の金属又は金属酸化物17のどちらか一方又はその双方を0.5重量%~10重量%更に含む正極活物質である。

請求項4に係る発明では、導電性添加材料14に平均粒径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の金属又は金属酸化物17を更に含ませることで、金属又は金属酸化物が電子伝導の基点となるため、より高率の放電が可能となる。

【0009】

請求項5に係る発明は、請求項1ないし4いずれか1項に係る発明であって、カーボンナノファイバ13の露出部又は、カーボンナノファイバ13及び粒子状凝集体16をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも85%がグラファイト網の端部である正極活物質である。

請求項6に係る発明は、請求項1ないし5いずれか1項に係る発明であって、金属又は金

属酸化物のどちらか一方又はその双方がカーボンナノファイバの長軸上にある正極活物質である。

請求項 7 に係る発明は、請求項 4 又は 6 に係る発明であって、金属が Fe、Co、Ni、Mg、Al 及び Mn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である正極活物質である。

【0010】

請求項 8 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 が LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群より選ばれた少なくとも 1 種か、又は LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 の組成の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のどちらか一方又は双方を含む正極活物質である。

請求項 9 に係る発明は、請求項 1 ないし 8 いずれか 1 項に係る発明であって、導電性添加材料に粒子状の炭素系材料を更に含み、この炭素系材料が石炭、コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む正極活物質である。

請求項 9 に係る発明では、粒子状の炭素系材料によってカーボンナノファイバ同士の接触が良好になり、高率充放電特性が更に向上する。また活物質の有効利用率が向上し、容量の増加に繋がる。

【0011】

請求項 10 に係る発明は、請求項 1 ないし 9 いずれか 1 項に記載の正極活物質と、バインダとを用いて形成された正極である。

この請求項 10 に記載された正極では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバが粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物が形成する空隙に充填されることで導電性が高まり、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。

【0012】

請求項 11 に係る発明は、請求項 10 記載の正極を用いて形成されたリチウムイオン電池である。

請求項 12 に係る発明は、請求項 10 記載の正極を用いて形成されたリチウムポリマー電池である。

この請求項 11 又は 12 に記載されたリチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバが粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物が形成する空隙に充填されることで導電性が高まり、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。また、従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さいカーボンナノファイバを用いているため、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図 1 及び図 2 に示すように、リチウムイオン電池又はリチウムポリマー電池の正極は、平均粒径 $3\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 と平均直径 $10\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ の平面状のグラファイト網 12 が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバ 13 を主成分とする導電性添加材料 14 をそれぞれ含む正極活物質が用いられる。導電性添加材料 14 に含まれるカーボンナノファイバ 13 は $1000\ \text{nm}$ 以上の長さ、10 以上のアスペクト比を有するように構成される。平均直径が $20\ \text{nm} \sim 300\ \text{nm}$ 、長さが $1000\ \text{nm} \sim 6000\ \text{nm}$ 、アスペクト比が $20 \sim 200$ を有するように構成されることが好ましい。平均粒径の大きな粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 とナノサイズの導電性添加材料 14 をそれぞれ含む本発明の正極活物質を用いて電池の電極を作製した場合、リチウム含有遷移金属酸化物 11 が形成する空隙に導電性添加材料 14 が充填されるため、エネルギー密度の低下を

抑制し、出力特性の向上が可能になる。本発明の導電性添加材料 1 4 の主成分である 1 0 0 0 n m 以上の長さ、1 0 以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバ 1 3 はグラファイト網 1 2 が複数積層された構造を持つため、繊維軸に垂直に配向しており、軸方向に垂直に導電し易い。従って、従来の炭素材料やカーボンナノチューブを添加する場合に比べて少量の添加で導電性が大幅に高まる。また図 5 に示すように、グラファイト網 1 2 のある端部 1 2 a の一辺が別のグラファイト網の端部の一辺と接合し、更に別の端部の一辺が更に別のグラファイト網の端部の一辺と接合して形成され、各辺から折り畳んだ構造を有するカーボンナノファイバ 1 3 を用いてもよい。

【0014】

本発明の正極活物質は導電性添加材料 1 4 が活物質全体重量に対して 0. 5 重量% ~ 1 5 重量% の割合で構成される。導電性添加材料 1 4 は活物質全体重量に対して 1 重量% ~ 1 0 重量% の割合が好ましい。導電性添加材料 1 4 の割合が活物質全体重量に対して 0. 5 重量% 未満の正極活物質を用いて正極を形成すると十分な導電性が得られず、容量が低く、出力特性も悪くなる不具合を生じ、導電性添加材料 1 4 の割合が活物質全体重量に対して 1 5 重量% を越える正極活物質を用いて正極を形成すると、電極中の活物質の割合が低下し、電極のエネルギー密度が低下する不具合を生じる。

【0015】

また、グラファイト網 1 2 の平均直径を 1 0 n m ~ 5 0 0 n m の範囲内とすることで最適な導電性向上効果が得られる。グラファイト網 1 2 の平均直径が 1 0 n m 未満では隣接しているリチウム含有遷移金属酸化物同士の接触が十分に得られない不具合があり、5 0 0 n m を越えるとリチウム含有遷移金属酸化物の空隙に収まり難くなる不具合を生じる。また、カーボンナノファイバは従来より用いられてきた導電性添加材料に比べて、サイズの小さい材料であるため、電池の電極を作製した場合、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

【0016】

また本発明の導電性添加材料 1 4 は、図 4 に示すように、カーボンナノファイバ 1 3 に加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体 1 6 を含む。導電性添加材料中のカーボンナノファイバ 1 3 の含有量は 8 0 重量% ~ 9 9. 5 重量%、粒子状凝集体 1 6 の含有量は 0. 5 重量% ~ 2 0 重量% の割合である。好ましくはカーボンナノファイバ 1 3 が 9 0 重量% ~ 9 9 重量%、粒子状凝集体 1 6 が 1 重量% ~ 1 0 重量% の割合である。カーボンナノファイバ 1 3 の含有量を 8 0 重量% ~ 9 9. 5 重量% の範囲に限定したのは、8 0 重量% 未満では導電性添加の効果が十分ではなく、9 9. 5 重量% を越えるとカーボンナノファイバ同士の電氣的接触が低下し、やはり導電性添加の効果が十分に得られないからである。

【0017】

カーボンナノファイバ又は、カーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物を X 線回折において測定したとき、得られるグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は 0. 3 3 5 4 n m ~ 0. 3 3 9 n m の範囲内である。好ましい積層間隔 d_{002} は 0. 3 3 5 4 n m ~ 0. 3 3 7 n m である。

図 4 に示すように、平均粒径 1 0 n m ~ 5 0 0 n m の金属又は金属酸化物 1 7 のどちらか一方又はその双方を 0. 5 重量% ~ 1 0 重量% 更に含ませることにより、平均粒径 1 0 n m ~ 5 0 0 n m の金属又は金属酸化物 1 7 が電子伝導の基点となるため、より高率の放電が可能となる。カーボンナノファイバ 1 3 の露出部又は、カーボンナノファイバ 1 3 及び粒子状凝集体 1 6 をそれぞれ含む混合物の露出部の少なくとも 8 5 % がグラファイト網の端部であることが好ましい。ここでグラファイト網の端部とは図 2 及び図 5 においては符号 1 2 a で表される箇所を示す。金属又は金属酸化物のどちらか一方又はその双方がカーボンナノファイバの長軸上に位置するように構成される。金属としては Fe、Co、Ni、Mg、Al 及び Mn からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素が選ばれ、単一金属や合金、金属酸化物の形態で使用される。

【0018】

10

20

30

40

50

粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 の材質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群より選ばれた少なくとも 1 種か、又は LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 の組成の一部を金属元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のどちらか一方又は双方が含まれる。

導電性添加材料 14 に粒子状の炭素系材料を更に含むことにより、粒子状の炭素系材料によってカーボンナノファイバ同士の接触が良好になり、高率充放電特性が更に向上する。また活物質の有効利用率が向上し、容量の増加に繋がる。この炭素系材料としては、石炭、コークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、有機物の炭素化品、天然黒鉛、人造黒鉛、合成黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、有機物の黒鉛化品及び黒鉛繊維からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が含まれる。

10

【0019】

次に、本発明の正極活物質の製造方法を説明する。

先ず、本発明の導電性添加材料を製造するために必要な触媒を合成する。この触媒の平均粒径は $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲内の微粉末が導電性添加材料を製造する際に好適な大きさである。触媒としては Fe 系微粉末、具体的には、Fe-Ni 合金、Fe-Co 合金、Fe-Mn 合金、Cu-Ni 合金、Co 金属、Fe 金属、 Al_2O_3 や MgO 金属酸化物等が挙げられる。触媒は導電性添加材料を製造する前に前処理を施し、活性化させる。触媒を He 及び H_2 を含む混合ガス雰囲気下で加熱することにより活性化される。

【0020】

図 6 に本発明の導電性添加材料 14 を製造する熱処理炉 20 を示す。この熱処理炉 20 は断熱性材質からなる装置本体 21 から構成され、装置本体 21 内部は所定の間隔をあけて 2 枚の仕切板 26 により水平に仕切られる。仕切板 26、26 により仕切られた装置本体 21 内部の頂部及び底部には発熱体 22 がそれぞれ設置される。熱処理炉内で熱処理に用いられる発熱体 22 の加熱源としては白熱ランプ、ハロゲンランプ、アークランプ、グラファイトヒータ等が挙げられる。

20

仕切板 26、26 で仕切られた空間に原料ガスを供給するように装置本体 21 の一方の側部には、ガス供給口 24 が設けられる。原料ガスとしては、CO 及び H_2 を含む混合ガスが挙げられる。CO の代わりに C_2H_2 、 C_6H_6 等を用いてもよい。仕切板 26、26 により仕切られた空間 27 は、微粉末の触媒をばらまいたテーブル 28 が収容可能な大きさを有し、装置本体 21 の他方の側部には系外へ熱処理炉 20 内に供給した原料ガスを排出するガス排出口 29 が設けられる。空間 27 内に収容されるテーブル 28 は取出し台 31 の上に載置されて、熱処理炉内に収容、搬出可能に設けられる。

30

【0021】

テーブル 28 に微粉末の触媒 32 を載せた後、そのテーブル 28 を取出し台 31 の上に載せて熱処理炉 20 まで搬送し、装置本体 21 の空間 27 内に収納する。その後、原料ガスをガス供給口 24 から供給し、発熱体 22、22 により加熱する。原料ガスの供給量は $0.2\text{ L/min} \sim 10\text{ L/min}$ 、加熱温度は $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ に設定される。原料ガスを供給しながら加熱し、1 時間～10 時間保持しておくことにより、触媒 32 を介してカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物 33 が成長する。得られたカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体を含む混合物 33 には触媒が含まれているので、熱処理炉 20 内よりテーブル 28 を搬出して得られた混合物 33 を取出し、この混合物 33 を硝酸、硫酸、フッ酸等の酸性溶液に浸漬させて、混合物 33 に含まれる触媒 32 を除去する。なお、触媒 32 をそのまま混合物中に含ませ、この触媒を金属又は金属酸化物としてもよい。

40

【0022】

次に、粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物と上記導電性添加材料とを導電性添加材料 14 が活物質全体重量に対して 0.5 重量%～15 重量%の割合となるように混合することにより本発明の正極活物質が得られる。ここで粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群より選ばれた少なくとも 1 種か、又は LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 の組成の一部を金属

50

元素で置換した非化学量論的化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のどちらか一方又は双方を含む平均粒径 $3\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の材料を用意する。

【0023】

このようにして得られた本発明の正極活物質を用いて正極を作製する。

先ず得られたリチウム含有遷移金属酸化物及び導電性添加材料を含む正極活物質と、バインダとを所定の割合で混合することにより正極スラリーを調製する。バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等が挙げられる。次に正極スラリーを正極集電体箔の上面に、スクリーン印刷法やドクターブレード法等により塗布して乾燥して正極を作製する。正極集電板としては、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔等が挙げられる。なお、正極スラリーをガラス基板上に塗布し乾燥した後、ガラス基板から剥離して正極フィルムを作製し、更にこの正極フィルムを正極集電体に重ねて所定の圧力でプレス成形することにより、正極を作製してもよい。このように製造された正極では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバが粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物 11 が形成する空隙に充填されることで、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。

10

【0024】

得られた本発明の正極と、非水電解液 [例えば、エチレンカーボネート (EC) とジエチレンカーボネート (DEC) からなる混合溶媒 (混合重量比 1 : 1) と過塩素酸リチウムを 1 モル/リットル溶解させたもの] を含む電解質層と、負極集電体上に負極活物質、結着剤及びバインダからなる負極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された負極とを積層することにより、リチウムイオン電池が得られる。また本発明の正極と、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等からなるポリマー電解質層と、負極集電体上に負極活物質、結着剤及びバインダからなる負極スラリーをドクターブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された負極とを積層することにより、リチウムポリマー電池が得られる。

20

【0025】

このように製造されたリチウムイオン電池やリチウムポリマー電池では、グラファイト網が複数積層されて形成されたカーボンナノファイバが粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物が形成する空隙に充填されることで、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。また、従来より用いられてきた炭素材料に比べて、サイズの小さいカーボンナノファイバを用いているため、高密度での充電が可能となり、電池のエネルギー密度向上につながる。

30

【0026】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例 1>

(1) 導電性添加材料の製造

先ず、平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ の Fe-Ni 合金を触媒とし、この触媒を He 及び H_2 を含む混合ガス雰囲気下で加熱して活性化させた。次いで活性化させた触媒をテーブル上に載せ、テーブルを熱処理炉内に収容した。次に、熱処理炉内を $550^\circ\text{C} \sim 630^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、CO と H_2 を含む混合ガスを原料ガスとしてこの原料ガスを流量 $10\ \text{L}/\text{分}$ で熱処理炉内に供給しながら約 10 時間保持してカーボンナノファイバ及び粒子状凝集体をそれぞれ含む混合物 (以下、カーボンナノファイバと略す。) を合成した。得られたカーボンナノファイバを導電性添加材料とした。このカーボンナノファイバを X 線回折により測定したところ、カーボンナノファイバのグラファイト網平面の積層間隔 d_{002} は $0.3362\ \text{nm}$ であった。

40

【0027】

(2) 正極 (作用極) の作製

先ず、リチウム含有遷移金属酸化物として平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 (容量 140

50

m A h / g)、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (P V d F) をそれぞれ用意した。次いで、L i C o O₂ と P V d F と上記得られたカーボンナノファイバとを 9 0 重量% : 9 重量% : 1 重量% の割合で混合し、この混合物を n - メチルピロリドンに溶解分散させて正極スラリーを調製した。次に、上記正極スラリーを正極集電体上に塗布して乾燥した後、圧延することにより厚さ 0 . 0 9 c m の正極フィルムを作製した。正極集電体にはアルミ箔を用いた。この正極フィルムを縦×横がそれぞれ 1 c m × 1 c m の正方形に切断して、正方形の正極 (作用極) を得た。

【 0 0 2 8 】

< 実施例 2 >

L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバの割合を 8 9 重量% : 9 重量% : 2 重量% とした以外は実施例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。 10

< 実施例 3 >

L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバの割合を 8 8 重量% : 9 重量% : 3 重量% とした以外は実施例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

< 実施例 4 >

L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバの割合を 8 6 重量% : 9 重量% : 5 重量% とした以外は実施例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

< 実施例 5 >

L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバの割合を 8 1 重量% : 9 重量% : 1 0 重量% とした以外は実施例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。 20

【 0 0 2 9 】

< 実施例 6 >

導電性添加材料として粒子状の炭素系材料 (電気化学工業社製、デンプラック) を更に加え、L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバと炭素系材料の割合を 8 5 重量% : 9 重量% : 3 重量% : 3 重量% とした以外は実施例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

< 実施例 7 >

L i C o O₂ と P V d F とカーボンナノファイバと炭素系材料の割合を 8 6 重量% : 9 重量% : 2 重量% : 3 重量% とした以外は実施例 6 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

30

【 0 0 3 0 】

< 比較例 1 >

導電性添加材料としてカーボンナノファイバを加えず、L i C o O₂ と P V d F と炭素系材料の割合を 8 1 重量% : 9 重量% : 1 0 重量% とした以外は実施例 6 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

< 比較例 2 >

L i C o O₂ と P V d F と炭素系材料の割合を 8 1 重量% : 9 重量% : 5 重量% とした以外は比較例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

< 比較例 3 >

L i C o O₂ と P V d F と炭素系材料の割合を 8 1 重量% : 9 重量% : 1 0 重量% とした 40
以外は比較例 1 と同様にして正極 (作用極) を作製した。

【 0 0 3 1 】

< 比較試験及び評価 >

図 7 に示すように、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 3 でそれぞれ作製した正極 4 1 (作用極) を充放電サイクル試験装置 5 1 に取付けた。この装置 5 1 は、容器 5 2 に電解液 5 3 (リチウム塩を有機溶媒に溶かしたもの) が貯留され、上記正極 4 1 が負極 4 2 及び参照極 4 3 とともに電解液 5 3 に浸され、更に正極 4 1 (作用極)、負極 4 2 (対極) 及び参照極 4 3 がポテンシオスタット 5 4 (ポテンショメータ) にそれぞれ電氣的に接続された構成となっている。リチウム塩には 1 M の L i P F₆ を、有機溶媒にはエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートをそれぞれ含む溶液を用いた。この装置を用いて充放電サイ 50

クル試験を行い、各正極（作用極）の低率及び高率放電容量を測定した。なお、低率放電容量は 25 mA/g にて、高率放電容量は 150 mA/g にてそれぞれ測定を行い、測定電圧範囲を $4.3 \text{ V} \sim 3 \text{ V}$ とした。実施例 1～7 及び比較例 1～3 の電極の測定結果を表 1 にそれぞれ示す。

【0032】

【表 1】

| | Li含有遷移金属酸化物 | バインダ | 導電性添加材料 | | 低率放電容量 [mAh/g] | 高率放電容量 [mAh/g] | 高率放電時の容量保持率 [%] |
|-------|-------------|------|---------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | | | カーボンナノファイバ [wt%] | 炭素系材料 [wt%] | | | |
| 実施例 1 | 90 | 9 | 1 | 0 | 117 | 94 | 80 |
| 〃 2 | 89 | 9 | 2 | 0 | 119 | 103 | 87 |
| 〃 3 | 88 | 9 | 3 | 0 | 122 | 110 | 90 |
| 〃 4 | 86 | 9 | 5 | 0 | 120 | 113 | 94 |
| 〃 5 | 81 | 9 | 10 | 0 | 113 | 113 | 99 |
| 〃 6 | 85 | 9 | 3 | 3 | 119 | 107 | 90 |
| 〃 7 | 86 | 9 | 2 | 3 | 120 | 107 | 89 |
| 比較例 1 | 86 | 9 | 0 | 1 | 107 | 78 | 73 |
| 〃 2 | 81 | 9 | 0 | 5 | 108 | 94 | 87 |
| 〃 3 | 81 | 9 | 0 | 10 | 105 | 94 | 90 |

【0033】

表 1 より明らかなように、正極活物質にカーボンナノファイバを含まない比較例 1～3 では、高率放電容量の低下が著しい結果となった。また、電極の重量に対する容量が明らかに低下した結果となった。これに対して本発明の正極活物質を用いた実施例 1～7 では、低率放電容量と高率放電容量に大きな差はなく、この材料を用いて電極を作製した場合、高率放電特性が向上できることが判った。

また、電極重量に対する容量が著しく向上することが判った。

【0034】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の正極活物質は、平均粒径 $3 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物と平均直径 $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の平面状のグラファイト網が複数積層され、グラファイト網がファイバの縦軸に対して実質的に垂直であるカーボンナノファイバを主成分とする導電性添加材料をそれぞれ含み、この導電性添加材料に含まれるカーボンナノファイバが 1000 nm 以上の長さ、 10 以上のアスペクト比を有し、導電性添加材料が活物質全体重量に対して $0.5 \text{ 重量}\% \sim 15 \text{ 重量}\%$ である。

導電性添加材料の主成分であるナノサイズのカーボンナノファイバを含む本発明の正極活物質を用いて電池の電極を作製した場合、粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物が形成する空隙に導電性添加材料が充填されることで、エネルギー密度の低下を抑制し、出力特性の向上が可能になる。また、本発明の導電性添加材料の主成分である 1000 nm 以上の長さ、 10 以上のアスペクト比を有するカーボンナノファイバはグラファイト網が複数積層された構造を持つため、軸方向に垂直な導電方向を有する。従って、従来の炭素材料やカーボンナノチューブを添加する場合に比べて少量の添加で導電性が大幅に高まる。

また本発明の正極活物質は、導電性添加材料がカーボンナノファイバに加えて、更に黒鉛構造を有する炭素微粉からなる粒子状凝集体を含み、カーボンナノファイバが $80 \text{ 重量}\% \sim 99.5$ 、粒子状凝集体が $0.5 \text{ 重量}\% \sim 20 \text{ 重量}\%$ の割合である。導電性添加材料に粒子状凝集体を含むことによって主成分であるカーボンナノファイバ同士の接触が良好に

なり、高率充放電特性が更に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の正極活物質の模式図。

【図 2】 本発明の導電性添加材料の主成分であるカーボンナノファイバの模式図。

【図 3】 本発明のカーボンナノファイバの導電方向を示す図。

【図 4】 カーボンナノファイバと粒子状凝集体を示す模式図。

【図 5】 図 2 に対応する別の構造を有するカーボンナノファイバの模式図。

【図 6】 本発明の導電性添加材料を作製する熱処理炉の断面構成図。

【図 7】 実施例及び比較例のリチウム二次電池用正極活物質の充放電サイクル試験に用いられる装置。

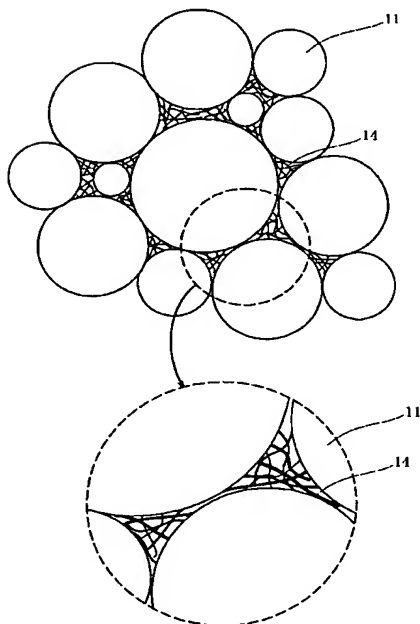
10

【図 8】 カーボンナノチューブの導電方向を示す図。

【符号の説明】

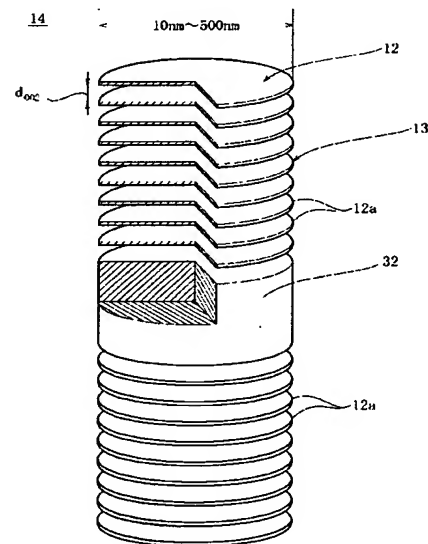
- 1 1 リチウム含有遷移金属酸化物
- 1 2 グラファイト網
- 1 3 カーボンナノファイバ
- 1 4 導電性添加材料
- 1 6 粒子状凝集体

【図 1】



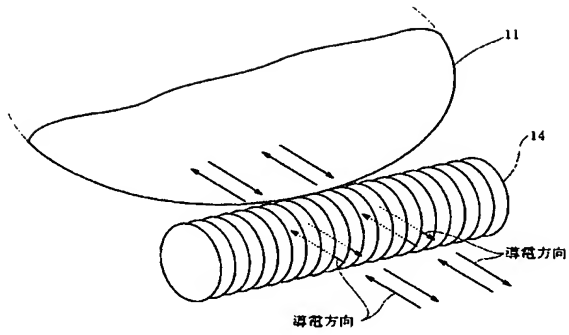
11 リチウム含有遷移金属酸化物
14 導電性添加材料

【図 2】

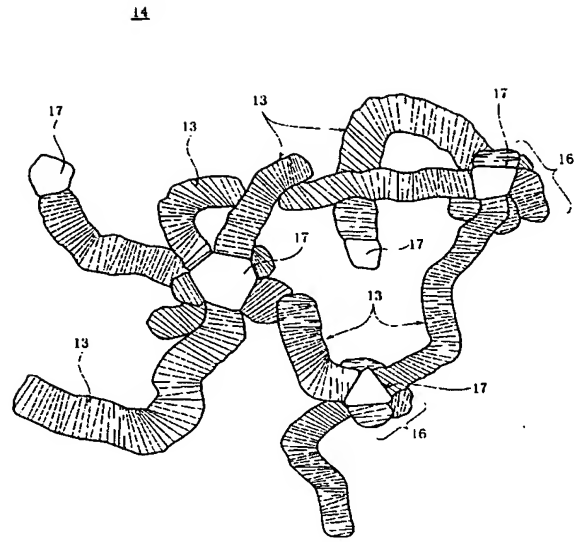


12 グラファイト網
13 グラファイトナノファイバ

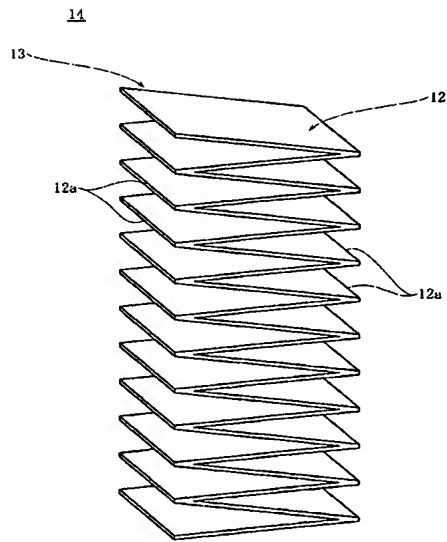
【図 3】



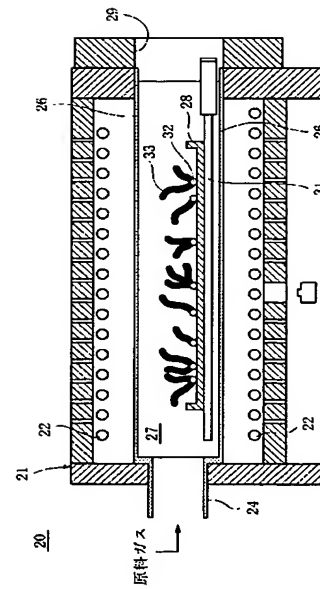
【図 4】



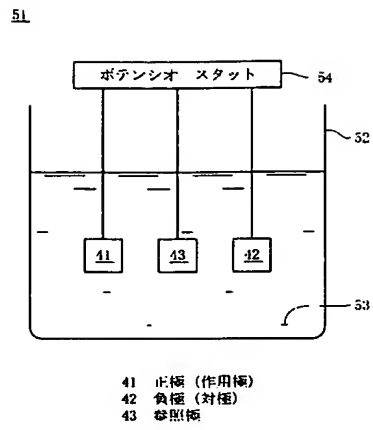
【図 5】



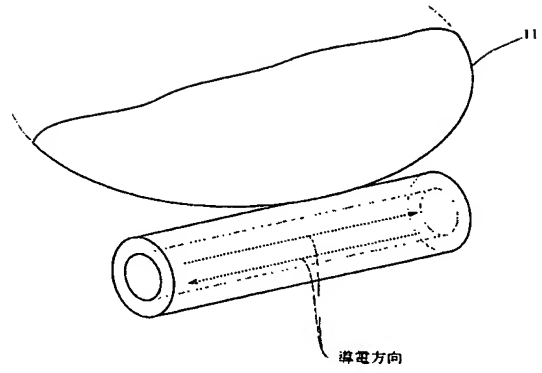
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 浩之

秋田県秋田市茨島 3 丁目 1 番 6 号 株式会社ジェムコ内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AK18 AM03 AM05 AM07 AM16 BJ12 CJ08 CJ22
DJ08 DJ15 DJ16 EJ04 HJ01 HJ04 HJ05
5H050 AA08 BA17 BA18 CA08 CA09 CA29 DA02 DA10 EA08 EA09
EA10 FA02 FA16 FA17 GA10 GA22 HA01 HA04 HA05 HA13